

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 7月 6日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-205502

出 願 人

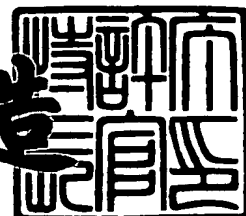
Applicant(s):

日本電池株式会社

2001年 7月19日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3064471

【書類名】 特許願

【整理番号】 11138

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地 日  
本電池株式会社内

【氏名】 岡田 幹雄

【特許出願人】

【識別番号】 000004282

【住所又は居所】 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地

【氏名又は名称】 日本電池株式会社

【代表者】 田中 千秋

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 046798

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【0 0 0 1】

【発明の名称】 非水電解質電池およびその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極活物質を備えた正極、正極と電氣的に接続された金属リチウム、および負極を備えた非水電解質電池において、前記負極がリチウム非吸蔵性物質で構成されていることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 2】 放電状態の正極活物質を備えた正極、正極と電氣的に接続された金属リチウム、およびリチウムを吸蔵する物質を備える負極を備えた非水電解質電池において、前記負極が備えるリチウムを吸蔵する物質の可逆容量が前記金属リチウムの容量の 1 0 0 % 未満であることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 3】 正極活物質を含む極板と、この極板と電氣的に接続された金属リチウムとを備え、前記極板と金属リチウムがリチウムイオン導電性非水電解質で連絡される前は、前記正極活物質は充電状態にあることを特徴とする非水電解質電池用正極。

【請求項 4】 負極活物質として金属リチウムを使用する非水電解質電池の製造法であって、正極活物質を備えた正極、および正極と電氣的に接続された金属リチウムを電池ケースに収納して組み立てることを特徴とする非水電解質電池の製造法。

【請求項 5】 正極活物質が放電状態であることを特徴とする請求項 4 記載の非水電解質電池の製造法。

【請求項 6】 正極集電体がアルミニウムであり、正極が電解液に接してから 2 時間以内に充電を開始することを特徴とする請求項 4 または 5 記載の非水電解質電池の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質電池および非水電解質電池の製造法に関する。

【0 0 0 2】

## 【従来の技術】

高いエネルギー密度が可能となる二次電池として、金属リチウム負極を用いた 3 V 以上の高電圧系電池が広く研究されている。この電池においては、金属リチウム負極によって還元分解されない電解液を用いる必要があり、非水電解液が用いられている。適当な非水溶媒を選択することによって、電解液と金属リチウムとの反応によって形成された被膜が、それ以上の両者の反応進行を抑制する保護膜として機能することが報告されている。

## 【0003】

負極に金属リチウムを使用する二次電池は、金属リチウムのデンドライト析出によって短絡が発生しやすく、放電時にデンドライトが負極から切り離されて放電不能となるため、十分な充放電効率が得られず寿命が短いという欠点があり、また、金属リチウムの反応性が高いために、安全性を確保することが困難である。

## 【0004】

そのために、金属リチウムのかわりにグラファイトやカーボンを使用し、正極にコバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムを使用する、いわゆるリチウムイオン電池が考案され、高エネルギー密度電池として用いられてきている。このリチウムイオン電池においては、初回充電時に炭素負極での被膜形成に充電電気量の一部が消費されるため、負極がいわゆる不可逆容量を有する。したがって、電池を過放電すると正極よりも先に負極の残存容量がなくなるため、負極電位が大きく貴に移行し、炭素負極の結晶構造変化を引き起こし、その後の電池性能に悪影響を与えることが報告されている。

## 【0005】

これを解決するため、正極活物質を備えた正極に金属リチウム箔を貼り付けることが提案されている（特許第 3030995 号）。この報告においては、正極に貼り付けたリチウムによる初回充電時電気量を、炭素負極の不可逆容量よりも多くすることによって、過放電時に負極よりも先に正極の残存容量がなくなるようにし、負極電位の大幅な上昇を抑制することが試みられている。

## 【0006】

また、正極にコバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムを用いた場合、正極電位が非常に貴となるため、耐酸化性に優れる正極集電体材料としてアルミニウムが一般に用いられている。

## 【0007】

以上述べたように、負極に炭素材料を用いるリチウムイオン電池が用いられてきているが、最近、用途の拡大にともない、さらに高性能・高エネルギー密度・高安全性の電池が求められてきている。

## 【0008】

とくに、負極に金属リチウムを使用すると高エネルギー密度電池となるが、リチウムがデンドライト状に析出して、集電不能なリチウムの微粉生成を引き起こし、その結果として充放電効率が低くなって、十分なサイクル寿命性能が得られないことが問題となっている。

## 【0009】

この問題点を解決するため、電解液への添加剤としてフッ化水素、 $(C_2H_5)_4NF(HF)_4$ などを用いることによって、金属リチウム負極をデンドライト状ではなく球状に析出させて、充放電効率を向上させることが試みられている（J. Electrochem. Soc. 146 (1999) p 1633、J. Fluorine Chem. 87 (1998) p 235、第40回電池討論会要旨集、平成11年、p 467）。

## 【0010】

しかし、この場合においても十分なサイクル寿命性能は得られていない。これは、充電によって、デンドライト状ではなく球状に析出した金属リチウム上の被膜が、放電時の金属リチウムの形状変化によって剥離し、新たな被膜の形成によって金属リチウムが消費されるためであると考えられる。

## 【0011】

このように、金属リチウム負極の充放電効率は十分に高くないため、充放電サイクルに伴う電池の容量低下を抑制するために、電池組立時のリチウム負極容量を正極容量に対して過剰とすることがおこなわれている。この場合、電池組立時の正極が充電状態と放電状態のいずれである場合においても、負極が金属リチウ

ムを備える状態で電池が組み立てられてきた。

【0012】

しかし、金属リチウムは酸素雰囲気中で酸化被膜を形成し、またアルゴンガスなどの不活性気体中においてもわずかな不純物と反応して被膜を形成する。この気体中で生成する被膜はイオン伝導度が小さく厚さが不均一で厚くなりやすいため、充放電時に被膜の薄い部分に電流が集中して、デンドライト状の析出および集電不能なリチウムの微粉粒子の生成を引き起こし易くなる。結果として、負極の充放電効率が高く、サイクル寿命性能に優れた金属リチウム二次電池を製造することは困難であった。

【0013】

また、金属リチウムと比較して酸化被膜は電子伝導性および密着性が劣るため、酸化被膜が形成した金属リチウムを負極集電体に圧着しても十分な電氣的導通が得られず、電池の内部抵抗が高くなるという問題点があった。

【0014】

また、炭素粉末、アルミニウム粉末などのリチウムを可逆的に吸蔵および放出する物質を負極材料として用いたリチウム電池においても、その可逆容量を超える容量を充放電することによって負極に金属リチウムを析出および溶解させることができる。

【0015】

この場合、金属リチウムの体積当たりの容量が非常に大きいため、リチウムを吸蔵および放出する物質のみを充放電に用いた場合よりも高エネルギー密度の電池とすることができる。

【0016】

この場合においては、通常、負極のリチウムを吸蔵および放出する物質よりも容量の多い放電状態の正極を用いて電池を組み立てることによって、充電時に負極に金属リチウムが析出されるように設計されてきた。したがって、電池組立時の負極容量を正極容量に対して過剰とすることができず、充放電の繰り返しによる負極金属リチウムの劣化によって、電池容量が大きく低下することが問題となっていた。

## 【 0 0 1 7 】

また、リチウムを可逆的に吸蔵および放出する物質と金属リチウムの溶解および析出を併用した負極を用いる場合においても、負極が金属リチウムを備える状態で電池を組み立てた場合には、金属リチウム上に厚くて厚さの不均一な酸化被膜が存在するため、充電時にデンドライトが形成されて十分な負極の充放電効率を得られず、電池のサイクル寿命性能が劣るという問題があった。

## 【 0 0 1 8 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記問題点に鑑みなされたものであり、負極反応に金属リチウムの析出および溶解を使用した電池を提供するものであって、充放電サイクルに伴う電池の容量低下を抑制するために、リチウム負極容量を正極容量に対して過剰となるように電池を製造した場合においても、負極金属リチウム上への厚さが不均一で厚い被膜の形成を抑制し、かつ負極金属リチウムと負極集電体との間の電気抵抗を低く抑えることによって電池の内部抵抗上昇を防止した、負極の充放電効率が高くサイクル寿命性能に優れる非水電解質電池を提供するものである。

## 【 0 0 1 9 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明になる非水電解質電池は、上記問題を鑑みてなされたものであり、正極活物質を備えた正極、正極と電気的に接続された金属リチウム、および負極を備えた非水電解質電池において、前記負極がリチウム非吸蔵性物質で構成されていることを特徴とする。

## 【 0 0 2 0 】

また、本発明になる非水電解質電池は、放電状態の正極活物質を備えた正極、正極と電気的に接続された金属リチウム、およびリチウムを吸蔵する物質を備えた負極を備えた非水電解質電池において、前記負極が備えるリチウムを吸蔵する物質の可逆容量が、前記金属リチウムの容量の 1 0 0 % 未満であることを特徴とする。

## 【 0 0 2 1 】

さらに、本発明になる非水電解質電池用正極は、正極活物質を含む極板と、こ



の極板と電氣的に接続された金属リチウムとを備え、前記極板と金属リチウムがリチウムイオン導電性非水電解質で連絡される前は、前記正極活物質は充電状態にあることを特徴とする。

## 【 0 0 2 2 】

また、本発明になる非水電解質電池の製造法は、負極活物質として金属リチウムを使用する非水電解質電池の製造法であって、正極活物質を備えた正極、および正極と電氣的に接続された金属リチウムを電池ケースに収納して組み立てることを特徴とする。

## 【 0 0 2 3 】

さらに、本発明は、上記非水電解質電池の製造法において、正極活物質が放電状態であることを特徴とする。

## 【 0 0 2 4 】

また、本発明は、上記非水電解質電池の製造法において、正極集電体がアルミニウムであり、正極が電解液に接してから2時間以内に充電を開始することを特徴とする。

## 【 0 0 2 5 】

## 【発明の実施の形態】

本発明になる非水電解質電池の一つは、正極活物質を備えた正極、正極と電氣的に接続された金属リチウム、および負極を備えた非水電解質電池において、前記負極がリチウム非吸蔵性物質で構成されていることを特徴とする。

## 【 0 0 2 6 】

この場合、負極での充放電反応は金属リチウムの析出および溶解のみとなるため、非常にエネルギー密度の高い電池とすることができる。また、この電池は予め負極に金属リチウムを備えていなくても、充電するだけで負極に金属リチウムを析出させることができるため、負極に厚く厚さの不均一な金属リチウム被膜が存在せず、加えて負極集電体と金属リチウムとの界面に金属リチウムの酸化被膜が存在しないため内部抵抗の小さい電池とすることができる。

## 【 0 0 2 7 】

しかも、放電状態の正極活物質を用いた場合には、充電するだけで負極が正極

に対して過剰の容量を持つようになり、また放電状態でない正極活物質を用いた場合においても、正極に電氣的に接続する金属リチウムの厚さを調節するだけで、負極が正極に対して過剰の容量を持つ電池とすることができる。

## 【0028】

また、本発明になる非水電解質電池の一つは、放電状態の正極活物質を備えた正極、正極と電氣的に接続された金属リチウム、およびリチウムを吸蔵する物質を備える負極を備えた非水電解質電池において、前記負極が備えるリチウムを吸蔵する物質の可逆容量が、前記金属リチウムの容量の100%未満であることを特徴とする。

## 【0029】

なお、本明細書における、金属リチウムの容量とは、金属リチウムを電気化学的に電解液中に溶解するために必要な電気量を意味する。この電池を充電した場合には、負極材料中にリチウムが吸蔵されるのみでなく、負極に金属リチウムが析出する。したがって、リチウムを吸蔵および放出する物質のみを充放電に用いた場合よりも高エネルギー密度の電池とすることができる。

## 【0030】

しかも、放電状態の正極活物質を用いているため、充電するだけで負極が正極に対して過剰の容量を持つようになり、充放電サイクルによって負極の金属リチウムの一部が不可逆となって放電できなくなった場合においても、電池の容量低下を防止することができる。

## 【0031】

また、この電池は予め負極に金属リチウムを備えていなくても、充電するだけで負極に金属リチウムを析出させることができるため、負極に厚く厚さの不均一な金属リチウム被膜が存在しない電池とすることができる。

## 【0032】

なお、本明細書における、負極が備えるリチウムを吸蔵する物質の可逆容量とは、つぎの測定によって求められる値とする。参照極として金属リチウム、対極として過剰量の金属リチウムを備え、電解液として1mol/Lの $\text{LiPF}_6$ を含むエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合液を

用いたフラッドセルにおいて、 $0.2\text{ mA/cm}^2$ の電流密度で $1\text{ V vs. Li/Li}^+$ まで放電した後、 $0.1\text{ mA/cm}^2$ の電流密度で $0\text{ V vs. Li/Li}^+$ まで充電をおこない、さらに $0.2\text{ mA/cm}^2$ の電流密度で $1\text{ V vs. Li/Li}^+$ まで放電した場合の、2回目の放電時の容量を負極が備えるリチウムを吸蔵する物質の可逆容量とする。

## 【0033】

また、本発明になる非水電解質電池用正極は、正極活物質を含む極板と、この極板と電氣的に接続された金属リチウムとを備え、前記極板と金属リチウムがリチウムイオン導電性非水電解質で連絡される前は、前記正極活物質は充電状態にあることを特徴とする。この正極は、電池を組み立て、電解液を注液すると同時に、充電状態の正極活物質を含む極板と金属リチウムがリチウムイオン導電性非水電解質で連絡され、リチウムが非水電解液に溶解して正極活物質が放電され始める。

## 【0034】

この場合、活物質の容量よりも正極と電氣的に接する金属リチウムの容量を多くすることによって、予め負極に金属リチウムを備えることなく、リチウム負極容量を正極容量に対して過剰となるように電池を製造することができる。したがって、負極に厚く厚さの不均一な金属リチウム被膜が存在しない状態の電池を製造することができる。

## 【0035】

さらに、この正極の活物質は電解液の注液によって自動的に放電反応が進行するため、炭素材量などの放電状態の負極材料を備えた負極と組み合わせて電池を組み立てることが可能となる。炭素材量負極は非常に優れた充放電サイクル性能を示すため、本発明による正極と組み合わせることによって非常に実用性の高い電池とすることができる。

## 【0036】

本発明の一つは、正極活物質を備えた正極、および正極と電氣的に接続された金属リチウムを電池ケースに収納して組み立てることを特徴とする。本明細書においては、電氣的に接続されたとは、両者が直接接触する、あるいは電子伝導体

において接続されることによって、両者が電子伝導で結ばれていることを意味する。

## 【 0 0 3 7 】

本発明において、放電状態の正極活物質を用いて電池を組み立てた場合、金属リチウムの電位が非常に卑であるため、初回充電時に正極活物質の充電よりも金属リチウムの溶解の方が優先して起こる。その際、正極で溶解したリチウムと同量のリチウムが負極に析出する。そして、正極と電氣的に接するリチウムがすべて溶解した後に、正極活物質が充電されてリチウムを放出するようになる。

## 【 0 0 3 8 】

したがって、電池が完全に充電される間に、正極と電氣的に接する金属リチウムの溶解電気量と正極活物質の充電電気量との和に相当するリチウムが負極上に析出する。

## 【 0 0 3 9 】

つまり、本発明においては、予め負極に金属リチウムを備えることなく、リチウム負極容量を正極容量に対して過剰となるように電池を製造することができる。金属リチウムを備えない負極集電体に、電池内で金属リチウムを析出させた場合、被膜を薄く均一な厚さとすることができる。

## 【 0 0 4 0 】

したがって、本発明を用いた場合には、予め負極に金属リチウムを用いて電池を組み立てた場合と異なり、充電時の金属リチウム負極の均一な析出を可能として、デンドライト状析出を抑制し、負極充放電効率およびサイクル寿命性能が優れた電池が得られる。

## 【 0 0 4 1 】

さらに、本発明においては、充電によって負極に金属リチウムが析出することとなるため、負極集電体と金属リチウムとの界面に金属リチウムの酸化被膜が存在しない状態の電池を製造することができる。したがって、電池の内部抵抗の増大を防止することができる。

## 【 0 0 4 2 】

本発明において、充電状態の正極活物質を用いて電池を組み立てた場合、正極

において活物質とリチウムが短絡しているために、電解液の注液と同時にリチウムが溶解して活物質が放電され始める。この場合においても、活物質の容量よりも正極と電氣的に接する金属リチウムの容量を多くすることによって、予め負極に金属リチウムを備えることなく、リチウム負極容量を正極容量に対して過剰となるように電池を製造することができる。

## 【 0 0 4 3 】

したがって、本発明においては、充電状態の正極活物質を用いて電池を組み立てた場合においても、放電状態の正極活物質を用いて電池を組み立てた場合と同様の効果が得られる。

## 【 0 0 4 4 】

ただし、放電状態の正極活物質を用いて電池を組み立てた場合には、充電状態の正極活物質を用いた場合と異なり、正極放電容量相当分の金属リチウムを、電池組立時に電池内に収納する必要がないため、電池組立時の金属リチウム体積が少なくなり、その分だけ多量に正極活物質を電池ケース内に収納することが可能となり、電池をより高エネルギー密度化することができる。

## 【 0 0 4 5 】

なお、正極にコバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムを用いた場合、正極電位が非常に貴となるため、耐酸化性に優れる正極集電体材料としてアルミニウムが一般に用いられている。

## 【 0 0 4 6 】

この場合、正極を金属リチウムと電氣的に接続して電解液を注液すると、金属リチウムが溶解し、アルミニウムがリチウムを吸蔵して合金となって激しく体積膨張する。そして、その後の充電においてアルミニウムはリチウムを放出して、体積収縮する。その際、アルミニウムは、微粉化したり亀裂が生じたりして、集電性能が低下することが問題となる。

## 【 0 0 4 7 】

したがって、本発明は、正極集電体としてアルミニウムを用いた場合においては、正極が電解液に接してから2時間以内に充電を開始した場合に特に効果的である。この場合には、アルミニウムがリチウムを吸蔵する前に正極電位が上昇し

て、アルミニウムの合金化を防止することができる。

【 0 0 4 8 】

また、本発明は、正極集電体としてニッケル、ステンレススチールを用いた場合に特に有効である。この場合、正極集電体がリチウムと合金を形成しないため、正極に金属リチウムを電氣的に接続した場合であっても、正極集電体が劣化しない。

【 0 0 4 9 】

本発明においては、正極と電氣的に接する金属リチウムが厚く不均一な被膜で覆われていても、電池性能に悪影響を与えない。それは、正極と電氣的に接する金属リチウムは溶解のみがおこなわれ、析出過程が不要であるため、負極ほど均一な電流分布が必要でないからである。したがって、本発明においては、予め負極に金属リチウムを備えて電池を組み立てる従来の方法と異なり、金属リチウムの製造、運搬および電池の組立のいずれにおいてもアルゴン等の不活性気体雰囲気が必要とせず、電池の製造コストを大幅に減少させることが可能となる。

【 0 0 5 0 】

また、本発明は、電解液がハロゲン化水素を含む場合に特に有効である。電解液にハロゲン化水素を添加することによって、充電によって負極集電体上に析出させた金属リチウムに非常に薄く均一な厚さのハロゲン化リチウムの被膜が形成するため、充放電時の電流分布が非常に均一となり、負極の充放電効率が優れ、サイクル寿命性能に優れる電池とすることができる。

【 0 0 5 1 】

電解液中のハロゲン化水素濃度としては、 $0.1 \sim 10 \text{ mmol/L}$ が好ましい。ハロゲン化水素が、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素のいずれの場合においても効果的である。また、本発明は、電解液がハロゲン化水素を含む錯体を含む場合に特に効果的である。

【 0 0 5 2 】

この場合には、電解液中のハロゲン化水素が電極との化学反応によって消費された場合であっても、解離平衡にしたがって錯体中のハロゲン化水素が解離するために、常に電解液中の遊離のハロゲン化水素量が一定に保たれる。

## 【0053】

電解液中のハロゲン化水素を含む錯体の濃度は、 $0.1 \sim 50 \text{ mmol/L}$ が好ましい。錯体を含むハロゲン化水素が、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素のいずれの場合においても効果的である。

## 【0054】

ハロゲン化水素を含む錯体としては、テトラアルキルアンモニウム塩のハロゲン化水素錯体が非水電解液に溶解しやすいために特に効果的である。テトラアルキルアンモニウム塩のハロゲン化水素錯体としては、テトラエチルアンモニウムフルオライドのハロゲン化水素錯体が特に効果的である。

## 【0055】

本発明による電池において、負極集電体の材質としては、銅、ニッケル、ステンレススチールなどが使用できる。これらのうち、銅およびニッケルを用いた場合が、電子伝導性およびリチウムの均一析出性などにおいて特に優れている。また、負極集電体の形状は、孔のない箔以外に、エキスパンドメタル、パンチングメタル、発泡体、焼結式多孔体のいずれであってもよい。これらのうち、孔のない箔が、リチウムの均一析出性において特に優れている。

## 【0056】

本発明による電池において、電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の極性溶媒およびこれらの混合物を使用することができる。

## 【0057】

本発明による電池において、非水系電解液に含有させるリチウム塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{COCF}_3)_2$ および $\text{LiN}(\text{COCF}_2$

$\text{CF}_3)_2$ 等のリチウム塩およびこれらの混合物を用いてもよい。また、イオン伝導性高分子中と非水系電解液中で異なる塩を用いてもよい。

## 【0058】

本発明による電池において、電解液への添加剤としては、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素などのハロゲン化水素、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素などのハロゲン化水素を含む錯体を使用することができる。ハロゲン化水素を含む錯体としては、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NF}(\text{HF})_4$ 等のテトラアルキルアンモニウム塩錯体が効果的であるが、これに限定されるものではなく、エチル基の代わりにメチル基またはプロピル基などを有するアンモニウム塩錯体であってもよく、また、配位するハロゲン化水素はフッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素のいずれであってもよい。また、錯体に配位するハロゲン化水素の数は4個である必要はなく、1～4のいずれの数であってもよい。

## 【0059】

また、本発明になる非水電解質電池の短絡防止膜としては、絶縁性のポリオレフィン微多孔膜に電解液を含浸したもの以外に、高分子固体電解質、高分子固体電解質に電解液を含有させたゲル状電解質等も使用できる。また、絶縁性の微多孔膜と高分子固体電解質等を組み合わせて使用してもよい。さらに、高分子固体電解質として有孔性高分子固体電解質膜を使用する場合、高分子中に含有させる電解液と、細孔中に含有させる電解液とが異なってもよい。

## 【0060】

さらに、正極材料たるリチウムを吸蔵放出可能な化合物としては、無機化合物としては、組成式 $\text{Li}_x\text{MO}_2$ 、または $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$ （ただしMは遷移金属、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$ ）で表される、複合酸化物、トンネル状の空孔を有する酸化物、層状構造の金属カルコゲン化物を用いることができる。その具体例としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{FeO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{NiOOH}$ 、 $\text{FeOOH}$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 等が挙げられる。また、有機化合物としては、例えばポリアニリン等の導電性ポリマー等が挙げられる。さらに、無機化合物、有機化合物を問わず、上記各種活物質を混合して用いてもよい。



## 【 0 0 6 1 】

さらに、負極材料としては、金属リチウムのみを用いる場合に限定されるものではなく、下記の負極活物質と金属リチウムとを組み合わせ用いてもよい。Al、Si、Pb、Sn、Zn、Cd等とリチウムとの合金、スズ酸化物、 $\text{LiFe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_2$ 、 $\text{MoO}_2$ 等の遷移金属酸化物、グラファイト、低結晶性カーボン等の炭素質材料、 $\text{Li}_5(\text{Li}_3\text{N})$ 等の窒化リチウム又はこれらの混合物。また、これらの負極材料の形状は、球状、繊維状、塊状、鱗片状、針状のいずれであってもよい。本発明は、負極活物質として金属リチウムのみを用い、負極が金属リチウムおよびその他の活物質を備えない状態で電池を組み立て、注液後に負極上に金属リチウムを析出させた場合に最も効果的である。

## 【 0 0 6 2 】

また、本発明の実施例においては、複数枚の正極および負極を重ね合わせた構造の電池としているが、これに限定されるものではなく、正極または負極の枚数が1枚である積層体であってもよく、また、正極および負極を重ねて巻いた構造であってもよい。これらのうち、複数枚の正極および負極を重ねて積層した構造が、エネルギー密度、および電極を均一に圧迫でき充放電時のリチウムの被膜剥離を抑制できるという点において優れている。

## 【 0 0 6 3 】

また、本発明の実施例においては、電池ケースに角形のものを用いているがこれに限定されるものではなく、円筒形であってもよく、また、シート状材質を封筒状に加工したものや、アルミニウムなどの金属シートを樹脂被覆したシートを成型加工したものであってもよい。電池ケースの材質としては、アルミニウム以外に、鉄であってもよく、アルミニウム等の金属箔を樹脂被覆したシートであってもよい。これらのうち、角形の電池ケースを用いた場合に、電極を均一に圧迫でき充放電時のリチウムの被膜剥離を抑制できるという点において優れている。

## 【 0 0 6 4 】

また、電池ケースの材質として、アルミニウムを用いて電池ケースを正極端子とした場合に、電池ケースへのリチウムの析出を抑制することができるという点において優れている。

## 【 0 0 6 5 】

さらに本発明は、正・負極間に炭素粒子またはリチウムと合金を形成する錫、アルミニウム、珪素などの粒子を備えた膜を備えることによって、負極から微粉状のリチウムが正極に向かって成長した場合においても、粒子がリチウムを吸蔵するため短絡を防止することができ、さらに充放電サイクル寿命を向上させることができる。

## 【 0 0 6 6 】

## 【実施例】

以下、本発明の好適な実施例を用いて説明する。

## 【 0 0 6 7 】

## 【実施例 1】

放電状態正極活物質としてのコバルト酸リチウム 7 0 w t %、導電材としてのアセチレンブラック 6 w t %、結着材としてのポリビニリデンフルオライド (P V d F) 9 w t %、および結着材を溶解する溶剤としての *n*-メチルピロリドン (NMP) 1 5 w t % を混合したものを、幅 2 0 m m、厚さ 2 0  $\mu$  m のアルミニウム箔上に塗布し、1 5 0 °C で乾燥して NMP を蒸発させた。以上の操作をアルミニウム箔の両面におこなった後にプレスをして正極とした。厚さ 1 0  $\mu$  m、幅 2 1 m m の銅箔を負極集電体とした。

## 【 0 0 6 8 】

上記のようにして製作した正極および負極は、角形ケースに収まる大きさで、活物質層が長方形となるように切断した。ただし、正極および負極は、リードをとるための、集電体のアルミニウム箔または銅箔の耳を有する形状とした。

## 【 0 0 6 9 】

上記のようにして製作した正極の両面の活物質層に、厚さ 2 0  $\mu$  m の金属リチウム箔を貼り合わせ、正極に金属リチウムを直接接触されることによって電氣的に接続した。

## 【 0 0 7 0 】

つぎに、厚さ 2 5  $\mu$  m のポリエチレン製セパレータを用いて、長方形の袋を製作し、負極集電体をこの袋の中に挿入した。このようにして製作した複数枚の負

極と、複数枚の正極とを交互に重ねて、正・負極のそれぞれのリードを超音波溶着によって接続した。

## 【0071】

このようにして製作した正・負極の積層体を高さ47.0mm、幅22.2mm、厚さ7.0mmの角形のアルミニウムケース中に挿入した。電池ケースを正極端子とし、正・負極積層体の端に位置する正極と電池ケースとを接触させることによって導通をとった。さらに、電池ケースの蓋に位置する負極端子に、負極リードを超音波溶着した後、レーザー溶接によって蓋を電池ケースに取り付けた。

## 【0072】

エチレンカーボネート（EC）とメチルエチルカーボネート（MEC）を体積比率1：1で混合し、1mol/lの $\text{LiPF}_6$ を加え、さらにHF錯体である $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NF}(\text{HF})_4$ を5mMの濃度で添加した電解液を、電池ケースに開けた直径1mmの注液口から注液した後、この注液口をレーザー溶接封口によって塞いだ。

## 【0073】

上記アルミニウムケースには溝を掘り（いわゆる非復帰式の安全弁）、電池の内圧が上昇するとその溝の部分に亀裂が生じて電池内部のガスが放出されるようにし、電池ケースが破裂しないようにした。

## 【0074】

注液口を塞いだ電池は、90mAの電流で4.3Vまで充電した後、4.3Vの定電圧で5時間充電した。電解液の注液から充電開始までの時間は1時間以内とした。完成した電池の容量は、約900mAhである。

## 【0075】

なお、電池の組立作業は、金属リチウムの取り扱いも含めて、露点マイナス50度以下の乾燥した空気中でおこなった。以上のようにして、本発明による電池（A）を製作した。

## 【0076】

また、電池組立時に、金属リチウム箔を正極ではなく負極集電体銅箔に貼り合

わせたこと以外は、本発明による電池（A）と同様にして、従来から公知である比較電池（B）を製作した。

## 【 0 0 7 7 】

上記のようにして製作した本発明による電池（A）および比較電池（B）の内部抵抗を、周波数 1 k H z の交流を印可する抵抗計を用いて測定した結果、本発明電池（A）の値が 1 9 3 m  $\Omega$  であったのに対し、比較電池（B）の値は 5 3 3 m  $\Omega$  であった。

## 【 0 0 7 8 】

この結果は、本発明電池においては、充電によって負極に金属リチウムが析出させたために、負極集電体と金属リチウムとの界面に金属リチウムの酸化被膜が存在しないのに対し、比較電池においては予め酸化被膜が存在する金属リチウムを負極集電体に貼り合わせたため、接触抵抗が大きくなったためであると思われる。

## 【 0 0 7 9 】

また、これらの電池を用いて、50 サイクルの充放電寿命試験を実施した。寿命試験においては、45 m A で 4.3 V に達するまでの定電流充電後の 4.3 V での 2 時間の定電圧充電および 45 m A での 3.0 V までの定電流放電を 1 サイクルとした。これらの電池のサイクル寿命試験結果を図 1 に示す。

## 【 0 0 8 0 】

図 1 から、本発明による電池は、比較電池よりもサイクル寿命性能が向上していることがわかった。寿命試験後の電池を解体した結果、比較電池（B）においては負極上に多量のデンドライト状の金属リチウムが存在していたのに対し、本発明による電池（A）においては、金属リチウム負極は均一に析出しており、デンドライト状のリチウムは存在しなかった。

## 【 0 0 8 1 】

これは、比較電池（B）においては、空気中での取り扱いにおいて、厚い酸化被膜が不均一な厚さで形成された金属リチウムが負極に用いられたため、充電時に皮膜の薄い部分に集中的にリチウムが析出してデンドライトとなったために、十分な負極の充放電効率を得られなかったためであると思われる。

【 0 0 8 2 】

一方、本発明による電池（A）においては、比較電池（B）と同様に電池組立時には金属リチウムに厚く不均一な被膜が形成されたものの、これを負極ではなく正極に貼り合わせたため、負極には厚く不均一なりチウムの被膜が存在せず、結果として負極への均一なりチウムの析出および優れた負極の充放電効率が得られたものと思われる。

【 0 0 8 3 】

なお、放電状態の正極活物質として、コバルト酸リチウムの代わりに、ニッケル酸リチウムまたはリチウムマンガンスピネルを用いた場合においても、コバルト酸リチウムの場合と全く同様の結果が得られた。

【 0 0 8 4 】

〔実施例 2〕

電解液の注液から充電開始までの時間を 1 0 分間、3 0 分間、1 時間、2 時間、3 時間または 5 時間としたこと以外は、実施例 1 の本発明による電池（A）と同様にして、本発明による電池（C）、（D）、（E）、（F）、（G）および（H）を製作した。

【 0 0 8 5 】

これらの電池を用いて、9 0 0 m A での 3 . 0 V までの定電流放電試験をおこなった。その際の放電容量と、電解液の注液から充電開始までの時間との関係を図 2 に示す。

【 0 0 8 6 】

図 2 から、電解液の注液から充電開始までの時間が 2 時間以内である場合に設計値とほぼ同じ放電容量が得られているのに対し、2 時間を超える場合には放電容量が大幅に低下することがわかった。

【 0 0 8 7 】

試験後の電池を解体した結果、電解液の注液から充電開始までの時間が 2 時間を超える電池においては正極集電体のアルミニウムに亀裂が生じていたのに対し、2 時間以内の電池においてはそのような亀裂は見られなかった。

【 0 0 8 8 】

以上の結果から、本発明においては、電解液の注液から充電開始までの時間を2時間以内とすることによって、正極集電体アルミニウムによるリチウムの吸蔵を抑制することができ、電池性能の劣化を防止することができることがわかった。

## 【0089】

## 〔実施例3〕

負極集電体に、リチウムを吸蔵する物質としてグラファイト粉末を塗布したこと以外は、実施例1における本発明による電池(A)と同様にして、負極が備えるグラファイトの可逆容量が、正極と電氣的に接続された金属リチウムの容量に対して1%、10%および99%である本発明による電池(I)、(J)および(K)を製作した。

## 【0090】

また、負極集電体に、リチウムを吸蔵する物質としてグラファイトを塗布したのちに金属リチウム箔を貼り合わせたこと以外は、実施例1における比較電池(B)と同様にして、負極が備えるグラファイトの可逆容量が、正極と電氣的に接続された金属リチウムの容量に対して1%、10%および99%である比較電池(L)、(M)および(N)を製作した。

## 【0091】

負極が備えるグラファイトの可逆容量は、電池試作時と全く同じ条件で製作した、グラファイト粉末を塗布した負極集電体を用いてつぎの方法で測定した。参照極として金属リチウム、対極として過剰量の金属リチウムを備え、電解液として1mol/Lの $\text{LiPF}_6$ を含むエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合液を用いたフラッドセルにおいて、 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で1V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ まで放電した後、 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で0V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ まで充電をおこない、さらに $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で1V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ まで放電し、2回目の放電時の容量を負極が備えるリチウムを吸蔵する物質の可逆容量とした。

## 【0092】

なお、実施例3において製作した電池においては、負極のグラファイト量が増

加するにつれて、電池ケース内に収納可能な正極および負極の枚数が減少した分だけ電池容量が減少した。

## 【 0 0 9 3 】

負極集電体へのグラファイト粉末の塗布はつぎのとおりおこなった。グラファイト粉末 8 1 W t %、P V D F 9 W t %、N M P 1 0 W t %を混合したものを、スプレーを用いて負極集電体上に塗布した。塗布時間を変化させることによって、グラファイトの塗布重量を変化させた。

## 【 0 0 9 4 】

これらの電池を用いて、実施例 1 におけるサイクル寿命試験と同じ条件で 2 0 サイクルの寿命試験をおこなった。その 1 サイクル目の容量に対する 2 0 サイクル目の容量の比率を表 1 に示す。なお、表 1 には、実施例 1 において製作した本発明による電池 (A) および比較電池 (B) の結果も併せて記した。

## 【 0 0 9 5 】

【表 1】

電池記号	金属リチウムの容量に対するグラファイトの可逆容量の比率 (%)	1 サイクル目に対する 2 0 サイクル目の放電容量の比率 (%)
本発明電池 (A)	0	9 8
本発明電池 (I)	1	9 8
本発明電池 (J)	1 0	9 8
本発明電池 (K)	9 9	9 8
比較電池 (B)	0	1 0
比較電池 (L)	1	1 1
比較電池 (M)	1 0	1 7
比較電池 (N)	9 9	5 5

## 【 0 0 9 6 】

表 1 から、本発明による電池は、比較電池よりもサイクル寿命性能が向上して

いることがわかる。寿命試験後の電池を解体した結果、比較電池（L）、（M）および（N）においては負極上に多量のデンドライト状の金属リチウムが存在していたのに対し、本発明による電池（I）、（J）および（K）においては、金属リチウム負極は均一に析出しており、デンドライト状のリチウムは存在しなかった。

## 【 0 0 9 7 】

これは、比較電池においては、空気中での取り扱いにおいて、厚い酸化被膜が不均一な厚さで形成された金属リチウムが負極に用いられたため、充電時に皮膜の薄い部分に集中的にリチウムが析出してデンドライトとなったために、十分な負極の充放電効率が得られなかったためであると思われる。

## 【 0 0 9 8 】

一方、本発明による電池においては、比較電池と同様に電池組立時には金属リチウムに厚く不均一な被膜が形成されたものの、これを負極ではなく正極に貼り合わせたため、負極には厚く不均一なリチウムの被膜が存在せず、結果として負極への均一なリチウムの析出および優れた負極の充放電効率が得られたものと思われる。

## 【 0 0 9 9 】

なお、グラファイト粉末の代わりに、アルミニウム粉末、錫粉末および珪素粉末を用いた場合においても、グラファイト粉末を用いた場合と全く同様の結果が得られた。

## 【 0 1 0 0 】

## 〔実施例 4〕

正極活物質として、充電状態であるオキシ水酸化ニッケルを用いたこと以外は、実施例 1 における本発明による電池（A）における正極の製造法と同様にして正極を製作した。この正極の両面に厚さ  $40\ \mu\text{m}$  の金属リチウム箔を貼り合わせ、正極に金属リチウムを直接接触されることによって電氣的に接続した。正極に貼り合わせた金属リチウムの容量は、正極活物質の容量に対して 2 倍とした。このようにして、本発明による正極を製作した。

## 【 0 1 0 1 】



正極の製作および正極への金属リチウム箔の貼り合わせ以外は、実施例 1 における本発明による電池 (A) と同様にして、本発明による電池 (O) を製作した。この電池においては、電解液の注液と同時にリチウムが溶解して正極活物質が放電され始める。しかし、正極に貼り合わせた金属リチウムの容量は、正極活物質の容量に対して 2 倍としたため、充電によって、予め負極に金属リチウムを備えることなく、リチウム負極容量が正極容量に対して過剰となる電池を製造することができる。

## 【 0 1 0 2 】

また、金属リチウム箔を正極ではなく負極集電体に貼り合わせたこと以外は、本発明による電池 (O) と同様にして、比較電池 (P) を製作した。

## 【 0 1 0 3 】

上記のようにして製作した本発明による電池 (O) および比較電池 (P) を用いて、実施例 1 におけるサイクル寿命試験と同じ条件で 20 サイクルの寿命試験をおこなった。その結果、1 サイクル目に対する 20 サイクル目の放電容量の比率は、本発明による電池 (O) においては 98% であったのに対し、比較電池 (P) においては 10% であった。

## 【 0 1 0 4 】

以上の結果から、実施例 1 の場合と同様に、充電状態の正極活物質を備え、金属リチウムが電氣的に接続された非水電解質電池用正極を用いて電池を組み立てた場合においても、本発明が有効であることが理解される。

## 【 0 1 0 5 】

なお、充電状態である正極活物質として、オキシ水酸化ニッケルの代わりに、オキシ水酸化鉄を用いた場合においても全く同様の結果が得られた。

## 【 0 1 0 6 】

実施例において製作した本発明による電池においては、正極に電氣的に接続する金属リチウムとして、厚さが  $20\ \mu\text{m}$  または  $40\ \mu\text{m}$  の金属リチウム箔を用いているが、本発明はこれに限定されるものではなく、粒子状の金属リチウムを用いてもよい。また、金属リチウムが正極活物質層の空孔に充填されていてもよい。また、金属リチウム箔を用いる場合においては、その厚さが  $1\ \mu\text{m}$  以上  $80\ \mu\text{m}$

以下である場合に電池設計上実用的である。

【 0 1 0 7 】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明を用いることによって、充放電サイクルに伴う電池の容量低下を抑制するために、リチウム負極容量を正極容量に対して過剰となるように電池を製造した場合においても、負極金属リチウム上への厚さが不均一で厚い被膜の形成を抑制し、かつ負極金属リチウムと負極集電体との間の電気抵抗を低く抑えることによって電池の内部抵抗が低く抑えられた、負極の充放電効率が高く、サイクル寿命性能に優れる電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

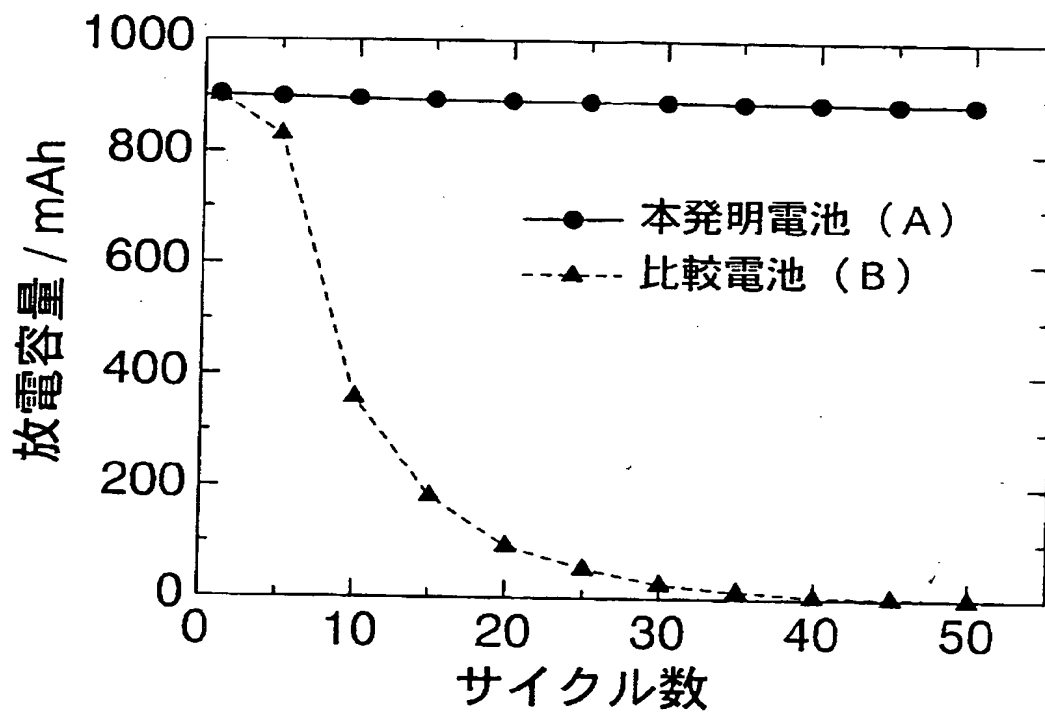
【図 1】 本発明になる非水電解質電池と比較電池の充放電サイクル特性を示す図。

【図 2】 本発明になる非水電解質電池における、放電容量と、電解液の注液から充電開始までの時間との関係を示す図。

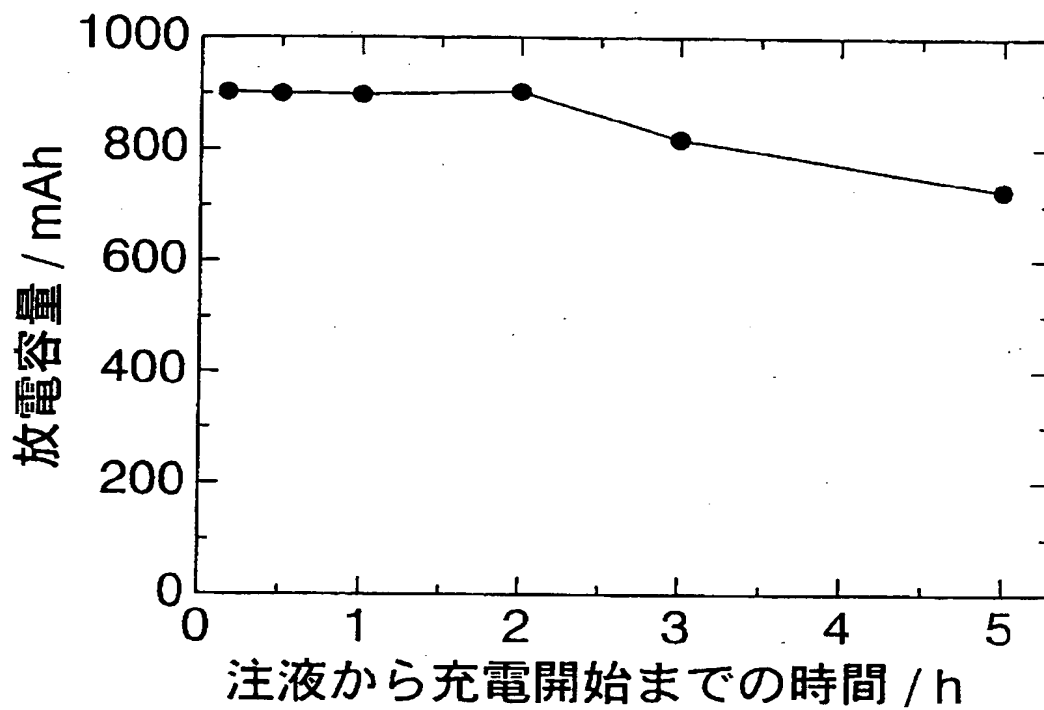
【書類名】

図面

【図1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 負極の充放電効率が高く、サイクル寿命性能に優れる非水電解質電池を提供する。

【解決手段】 正極活物質を備えた正極、正極と電氣的に接続された金属リチウム、および負極を備えた非水電解質電池において、負極をリチウム非吸蔵性物質で構成する。

【選択図】 図 1

特 2 0 0 0 - 2 0 5 5 0 2

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 2 0 5 5 0 2
受付番号	5 0 0 0 0 8 5 2 5 5 2
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 2 年 7 月 1 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成12年 7月 6日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004282]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

氏 名 日本電池株式会社